

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年1月19日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006406 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 41/22, C01G 25/00 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011996

(22) 国際出願日: 2005年6月29日 (29.06.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2004-206225 2004年7月13日 (13.07.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 角 浩二 (SUMI, Koji) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之 (KURIHARA, Hiroyuki); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書
— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING FERROELECTRIC THIN FILM, FERROELECTRIC THIN FILM AND METHOD FOR PREPARING FERROELECTRIC THIN FILM, AND LIQUID SPRAYING HEAD

A1 (54) 発明の名称: 強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜の製造方法並びに液体噴射ヘッド

(57) Abstract: A method for forming a ferroelectric thin film by the MOD method, wherein use is made of a composition for forming a ferroelectric thin film which comprises a colloidal solution for the MOD method containing an organic metal compound having a metal for constituting the ferroelectric thin film and also comprises water except the crystal water of the organic metal compound. The composition for forming a ferroelectric thin film, which is a colloidal solution for the MOD method, can retain very excellent dispersion stability and storage stability of an organic metal compound over a long period of time. A ferroelectric thin film formed by the above method and a head for spraying a liquid are also provided.

WO 2006/006406 A1 (57) 要約: 非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができるMOD法用のコロイド溶液である強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜の製造方法並びに液体噴射ヘッドを提供する。MOD法によって強誘電体薄膜を形成する際に、強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液からなり、有機金属化合物の結晶水以外の水を含有する強誘電体薄膜形成用組成物を用いる。

明 細 書

強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜の製造方法並びに液体噴射ヘッド

技術分野

[0001] 本発明は、MOD(Metal Organic Deposition)法によって強誘電体薄膜を形成するのに用いられる強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜の製造方法並びに液体噴射ヘッドに関する。

背景技術

[0002] チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等に代表される結晶を含む強誘電体薄膜は、自発分極、高誘電率、電気光学効果、圧電効果、焦電効果等を有しているため、圧電素子等の広範なデバイス開発に応用されている。また、このような強誘電体薄膜の成膜方法としては、例えば、MOD法、ゾルーゲル法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、スペッタリング法等が知られているが、特に、MOD法及びゾルーゲル法は、強誘電体薄膜を比較的低コストで且つ簡便に成膜することができるという利点を有する。

[0003] 強誘電体薄膜は、MOD法によって成膜する場合、一般的に、金属アルコキシド等の有機金属化合物をアルコールに溶解し、これに加水分解抑制剤等を加えて得たコロイド溶液を被対象物上に塗布した後、これを乾燥して焼成することで成膜される。一方、ゾルーゲル法によって成膜する場合には、有機金属化合物をアルコールに溶解し、この有機金属化合物の溶液に必要最小限の水を加えて加水分解及び重縮合させて得たコロイド溶液を用いる以外、MOD法と同様にして強誘電体薄膜が成膜される(例えば、特許文献1参照)。

[0004] ここで、MOD法及びゾルーゲル法を用いた強誘電体薄膜の製造方法について具体的に説明する。タンクに貯留された強誘電体薄膜形成用組成物を乾燥窒素ガス等の乾燥不活性ガス(キャリヤーガス)により被対象物上に配置されたノズルまで搬送し、強誘電体薄膜形成用組成物をそのノズルから回転する被対象物上に滴下する。これによって、被対象物上に前駆体膜を成膜し、これを乾燥及び脱脂してゲル化した後、さらに焼成することにより、強誘電体薄膜が製造される。

[0005] しかしながら、このようなMOD法又はゾルーゲル法によって強誘電体薄膜を形成するのに用いられる強誘電体薄膜形成用組成物は、乾燥不活性ガスに触れる乾燥不活性ガス環境下では、強誘電体薄膜形成用組成物に含まれるアルコール(溶媒)が揮発してしまい、その結果、有機金属化合物の分散安定性が低下し、ゾルが凝集して析出するという問題がある。また、このような強誘電体薄膜形成用組成物をタンク等に一定期間保存するような場合には、ゾルの析出によって、強誘電体薄膜形成用組成物(有機金属化合物)の保存安定性が悪くなるという問題もある。

[0006] なお、このようにゾルが析出すると、強誘電体薄膜形成用組成物のゾル組成が変動し、これが原因となって、強誘電体薄膜の膜成分が不均一に分散し、強誘電体薄膜を有する圧電素子の圧電特性が変動してしまう。さらに、圧電素子を圧電アクチュエータとして備えた液体噴射ヘッドにおいては、このような圧電素子の圧電特性の変動が、液体吐出特性のばらつきの原因となってしまう。

[0007] 特許文献1:特開平06-5946号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明はこのような事情に鑑み、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができるMOD法用のコロイド溶液である強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜の製造方法並びに液体噴射ヘッドを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を解決する本発明の第1の態様は、強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液からなり、前記有機金属化合物の結晶水以外の水を少なくとも含有することを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物にある。

[0010] かかる第1の態様では、沸点が比較的高い水を含有しているので、乾燥不活性ガス環境下において、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができる。

[0011] 本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記有機金属化合物の結晶水以外

の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の1～10倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物にある。

- [0012] かかる第2の態様では、強誘電体薄膜形成用組成物の粘度が強誘電体薄膜を成膜する上で最適な値となるため、強誘電体薄膜を比較的容易に成膜することができる。
- [0013] 本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の5～7倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物にある。
- [0014] かかる第3の態様では、強誘電体薄膜形成用組成物の粘度が強誘電体薄膜を成膜する上でより最適な値となるため、強誘電体薄膜を比較的容易に成膜することができる。
- [0015] 本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様の強誘電体薄膜形成用組成物により形成されたものであることを特徴とする強誘電体薄膜にある。
- [0016] かかる第4の態様では、膜成分が略均一に分散し且つ安定した圧電特性を有する強誘電体薄膜を比較的容易に実現することができる。
- [0017] 本発明の第5の態様は、第4の態様の強誘電体薄膜を有する圧電素子を、液体を噴射させるための圧電アクチュエータとして備えていることを特徴とする液体噴射ヘッドにある。
- [0018] かかる第5の態様では、安定した液体吐出特性を有し且つ高い信頼性を有する液体噴射ヘッドを比較的容易に実現することができる。
- [0019] 本発明の第6の態様は、強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液に前記有機金属化合物の結晶水以外の水を加え、得られた強誘電体薄膜形成用組成物を被対象物上に塗布し、これを乾燥して焼成することにより前記強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法にある。
- [0020] かかる第6の態様では、沸点が比較的高い水を含有した強誘電体薄膜形成用組成物が、乾燥不活性ガス環境下において、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができるため、膜成分が略均一に分

散した強誘電体薄膜を比較的容易に製造することができる。

[0021] 本発明の第7の態様は、第6の態様において、前記被対象物上に前記強誘電体薄膜形成用組成物を塗布する塗布工程では、前記強誘電体薄膜形成用組成物が貯留されたタンク内に乾燥不活性ガスを導入することによって前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記タンクに接続されたノズルまで搬送すると共に前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記ノズルから回転する前記被対象物上に滴下することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法にある。

[0022] かかる第7の態様では、膜成分が略均一に分散した前駆体膜を比較的容易に形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下に本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

[0024] (実施形態1)

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、MOD (Metal Organic Deposition) 法によって強誘電体薄膜を形成するのに用いられるMOD法用のコロイド溶液(ゾル)であり、具体的には、強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物と、この有機金属化合物の結晶水以外の水とを少なくとも含有するものである。MOD法とは、ゾルーゲル法とは異なりゲル化反応を起こさず、単にアルコラートやアルコラートを原料とした有機金属材料の溶液の塗布、乾燥、熱処理だけで膜などを得る方法をいう。ここでいう「有機金属化合物の結晶水」とは、例えば、強誘電体薄膜を形成する材料となる有機金属化合物の結晶中に含まれている水(結晶水)のことであり、本発明でいう「有機金属化合物の結晶水以外の水」とは、このような結晶水とは別の水のことである。

[0025] また、本発明において、有機金属化合物の結晶水以外の水の量(含有量)は、有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を高める点においては特に上限はないが、塗布、乾燥及び焼成等の成膜プロセスの条件に対する強誘電体薄膜形成用組成物の粘度を考慮すると、最適な範囲がある。具体的には、有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、好ましくは有機金属化合物の溶液に含まれる金属の総モル量の1～10倍、さらに好ましくは、5～7倍とするのがよい。

[0026] なお、「有機金属化合物の溶液に含まれる金属の総モル量」とは、例えば、チタン酸ジルコニ酸鉛(PZT)薄膜を形成するためのPZT薄膜形成用組成物の場合には、PZTを構成する金属、すなわち、鉛(Pb)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)の総モル量のことである。

[0027] MOD法によって強誘電体薄膜を形成するのに用いられる本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、金属アルコキシドやアセテート化合物等の有機金属化合物の他に、溶媒であるアルコールと、有機金属化合物の加水分解を抑制する加水分解抑制剤とを含有している。有機金属化合物の溶媒としては、例えば、ブトキシエタノール、プロパノール等が挙げられる。加水分解抑制剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及びアセチルアセトン等が挙げられる。

[0028] なお、本発明の強誘電体薄膜形成用組成物には、必要に応じて、有機金属化合物を安定化させ、これにより強誘電体薄膜のクラックの発生を防止するための安定化剤として、例えば、ポリエチレングリコール等を添加物として加えてもよく、その他の添加剤として、増粘剤等を加えてもよい。

[0029] そして、このようなMOD法によって強誘電体薄膜を形成するのに用いられる本発明の強誘電体薄膜形成用組成物では、沸点が比較的高い水を含有しているので、乾燥不活性ガス環境下において、有機金属化合物の分散安定性を長期亘って維持することができ、ゾルが凝集して析出するのを確実に防止することができる。また、強誘電体薄膜形成用組成物を乾燥不活性ガスと共にタンク等に一定期間保存するような場合においても、ゾルの析出を確実に防止できるため、有機金属化合物の保存安定性を長期に亘って維持することができる。

[0030] なお、本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液、例えば、有機金属化合物と加水分解抑制剤とをアルコール(溶媒)に入れたコロイド溶液に、有機金属化合物の結晶水以外の水を加えることで調製される。このように、有機金属化合物の溶液には加水分解抑制剤が含まれているので、その後に水を加えても、有機金属化合物と水との間で加水分解が生じることはない。本願は、特にMOD法用のコロイド溶液の場合に、よりその効果を發揮する。

[0031] 以下、本発明の強誘電体薄膜形成用組成物を実施例1及び比較例1に基づいてさ

らに詳細に説明する。

[0032] (実施例1)

フラスコ内に354[g]の2-n-ブトキシエタノール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)を入れた後、このフラスコ内に、38.4[g](0.135[mol])のチタニウムテトライソプロポキシド($\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$)を加え、これを室温下で攪拌して溶液Aとした。次に、フラスコ内の溶液Aに、68.8[g]のジエタノールアミン($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$)を混合し、これを室温下で攪拌して溶液Bとした。次いで、フラスコ内の溶液Bに、139.8[g](0.368[mol])の酢酸鉛3水和物($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を加えた後、82.6[g](0.169[mol])のジルコニウムアセチルアセトナート($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$)を加えて、これを70[°C]に加熱しながら、45分間攪拌した後、室温になるまで自然冷却して溶液Cとした。その後、フラスコ内の溶液Cに、34.2[g]のポリエチレングリコール($(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$)[平均分子量400]を加え、これを室温下で攪拌して溶液Dとした。最後に、フラスコ内の溶液Dに、36.3[g](2.02[mol])の純水を加えて、室温下で攪拌し、これを実施例1の強誘電体薄膜形成用組成物($\text{Pb}_{1.21}(\text{Zr}_{0.556}\text{Ti}_{0.444})_{344}\text{O}_3$ 薄膜形成用組成物)とした。

[0033] (比較例1)

純水を入れない以外は、実施例1と同様にして調製したものを比較例1の強誘電体薄膜形成用組成物とした。

[0034] (試験例1)

上記の実施例1及び比較例1の強誘電体薄膜形成用組成物について、乾燥窒素ガス雰囲気下で、ゾルが析出するまでに要する時間をそれぞれ測定し、比較する試験を行った。その結果、比較例1では、72時間経過後にゾルの析出が既に生じていたが、実施例1では、1000時間経過後でもゾルの析出は全く生じていなかった。この試験結果から、酢酸鉛3水和物の結晶水以外の純水を含有する実施例1の強誘電体薄膜形成用組成物は、酢酸鉛3水和物の結晶水以外の純水を含有しない比較例1の強誘電体薄膜形成用組成物と比べて、非常に優れた分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができる事が分かった。

[0035] ここで、上述した強誘電体薄膜形成用組成物により形成される強誘電体薄膜は、

例えば、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の強誘電性材料(圧電性材料)やこれにニオブ、ニッケル、マグネシウム、ビスマス、イットリウム又はイッテルビウム等の金属を添加したリラクサ強誘電体等の結晶を含むものである。その組成としては、例えば、 $PbTiO_3$ (PT)、 $PbZrO_3$ (PZ)、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT)、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PZN-PT)、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PIN-PT)、 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PST-PT)、 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PSN-PT)、 $BiScO_3$ - $PbTiO_3$ (BS-PT)、 $BiYbO_3$ - $PbTiO_3$ (BY-PT)等が挙げられる。

- [0036] このような本発明の強誘電体薄膜は、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を有する強誘電体薄膜形成用組成物により形成されているため、膜成分が略均一に分散、すなわち、強誘電体薄膜の膜質が略均一となり、安定した圧電特性を発揮することができる。
- [0037] なお、以上説明した本発明に係る強誘電体薄膜形成用組成物及びこの強誘電体薄膜形成用組成物を用いて成膜された強誘電体薄膜は、広範なデバイス開発に応用することができ、その用途等は特に限定されないが、例えば、マイクロアクチュエータ、フィルタ、遅延線、リードセレクタ、音叉発振子、音叉時計、トランシーバ、圧電ピックアップ、圧電イヤホン、圧電マイクロフォン、SAWフィルタ、RFモジュレータ、共振子、遅延素子、マルチストリップカプラ、圧電加速度計、圧電スピーカ等に応用することができる。
- [0038] また、本発明の強誘電体薄膜の製造方法では、有機金属化合物をアルコール等の溶媒に溶解して得た溶液に、加水分解抑制剤等を添加した後、有機金属化合物の結晶水以外の水を加えることで強誘電体薄膜形成用組成物を調製する工程を含み、調製した強誘電体薄膜形成用組成物を被対象物上に塗布した後、これを乾燥及び脱脂して焼成することにより、強誘電体薄膜が形成されるようになっている。
- [0039] このように、本発明の強誘電体薄膜の製造方法においては、沸点が比較的高い水を含有した強誘電体薄膜形成用組成物が、乾燥不活性ガス環境下において、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を長期に亘って維持することができるため、膜成分が略均一に分散、すなわち、膜質が略均一である強誘電体

薄膜を比較的容易に形成することができる。

[0040] また、被対象物上に強誘電体薄膜形成用組成物を塗布する塗布工程においては、強誘電体薄膜形成用組成物が貯留されたタンク内に乾燥不活性ガスを所定流量で導入し、強誘電体薄膜形成用組成物をタンクに接続されたノズルまで搬送して、強誘電体薄膜形成用組成物をそのノズルから回転する被対象物上に滴下するのが好ましい。これにより、膜成分が略均一に分散した強誘電体薄膜の前駆体膜を比較的容易に製造することができる。

[0041] (実施形態2)

以下、図1及び図2を参照して、本発明を圧電アクチュエータに適用した液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドについて詳細に説明する。図1は、液体噴射ヘッドの一例であるインクジェット式記録ヘッドの概略を示す分解斜視図であり、図2は、図1の平面図及びA—A'断面図である。図1及び図2に示すように、流路形成基板10は、本実施形態では面方位(110)のシリコン単結晶基板からなり、その一方には予め熱酸化により形成した酸化シリコン(SiO₂)からなる、厚さ0.5~2μmの弾性膜50が形成されている。

[0042] この流路形成基板10には、シリコン単結晶基板をその一方側から異方性エッチングすることにより、複数の隔壁11によって区画された圧力発生室12が複数並設されている。また、圧力発生室12の並設方向(幅方向)とは直交する方向(長手方向)の一方の端部の外側には、後述する保護基板30のリザーバ部32と連通される連通部13が形成されている。また、この連通部13は、各圧力発生室12の長手方向一端部でそれぞれインク供給路14を介して連通されている。

[0043] また、流路形成基板10の開口面側には、圧力発生室12を形成する際のマスク膜51が設けられており、このマスク膜51上には、各圧力発生室12のインク供給路14とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が接着剤や熱溶着フィルム等を介して固定されている。

[0044] 一方、このような流路形成基板10の開口面とは反対側の弾性膜50の上には、厚さが例えば、約0.4μmの絶縁体膜55が形成され、この絶縁体膜55上には、厚さが例えば、約0.2μmの下電極膜60と、厚さが例えば、約1μmの強誘電体薄膜(圧

電体層)70と、厚さが例えば、約 $0.05\mu\text{m}$ の上電極膜80とが、後述するプロセスで積層形成されて、圧電素子300を構成している。ここで、本実施形態の強誘電体薄膜70は、有機金属化合物の溶液に有機金属化合物の結晶水以外の水を加えて得たMOD法用のコロイド溶液からなる強誘電体薄膜形成用組成物により形成されている。

[0045] なお、圧電素子300とは、下電極膜60、強誘電体薄膜70、及び上電極膜80を含む部分をいう。一般的には、圧電素子300の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び強誘電体薄膜70を各圧力発生室12毎にパターニングして構成する。そして、ここではパターニングされた何れか一方の電極及び強誘電体薄膜70から構成され、両電極への電圧の印加により圧電歪みが生じる部分を圧電体能動部という。本実施形態では、下電極膜60を圧電素子300の共通電極とし、上電極膜80を圧電素子300の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。何れの場合においても、各圧力発生室12毎に圧電体能動部が形成されていることになる。また、ここでは、圧電素子300と当該圧電素子300の駆動により変位が生じる振動板とを合わせて圧電アクチュエータと称する。なお、本実施形態では、弹性膜50、絶縁体膜55及び下電極膜60が振動板として作用する。

[0046] さらに、流路形成基板10の圧電素子300側には、圧電素子300に対向する領域にその運動を阻害しない程度の空間を確保可能な圧電素子保持部31を有する保護基板30が接着剤を介して接合されている。圧電素子300は、この圧電素子保持部31内に形成されているため、外部環境の影響を殆ど受けない状態で保護されている。なお、圧電素子保持部31は、空間が密封されていてもよいし密封されていなくてもよい。

[0047] また、保護基板30には、各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100の少なくとも一部を構成するリザーバ部32が設けられ、このリザーバ部32は、上述のように流路形成基板10の連通部13と連通されて各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100を構成している。また、保護基板30の圧電素子保持部31とリザーバ部32との間の領域には、保護基板30を厚さ方向に貫通する貫通孔33が設けられている。そして、各圧電素子300から引き出されたリード電極90は、その端部近傍が

貫通孔33内で露出されている。

[0048] さらに、このような保護基板30上には、封止膜41及び固定板42とからなるコンプライアンス基板40が接合されている。また、固定板42は、金属等の硬質の材料で形成される。この固定板42のリザーバ100に対向する領域は、厚さ方向に完全に除去された開口部43となっているため、リザーバ100の一方面は可撓性を有する封止膜41のみで封止されている。

[0049] このような本実施形態のインクジェット式記録ヘッドでは、図示しない外部インク供給手段からインクを取り込み、リザーバ100からノズル開口21に至るまで内部をインクで満たした後、図示しない駆動ICからの駆動信号に従い、圧力発生室12に対応するそれぞれの下電極膜60と上電極膜80との間に駆動電圧を印加し、弾性膜50、絶縁体膜55、下電極膜60及び強誘電体薄膜70をたわみ変形させることにより、各圧力発生室12内の圧力が高まりノズル開口21からインク滴が吐出する。

[0050] 以上説明した本実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、強誘電体薄膜70が、有機金属化合物と、この有機金属化合物の結晶水以外の水とを含有した強誘電体薄膜形成用組成物、すなわち、非常に優れた有機金属化合物の分散安定性及び保存安定性を有する強誘電体薄膜形成用組成物によって形成されているので、強誘電体薄膜70の膜成分が略均一に分散し、強誘電体薄膜70の膜質が略均一となる。したがって、ヘッドのインク吐出特性が安定し、且つヘッドの信頼性を高めることができる。

[0051] なお、本実施形態では、液体噴射ヘッドとしてインクを吐出するインクジェット式記録ヘッドを一例として説明したが、これに限定されず、例えば、プリンタ等の画像記録装置に用いられる記録ヘッド、液晶ディスプレー等のカラーフィルタの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機ELディスプレー、FED(面発光ディスプレー)等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオchip製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等を挙げることができる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]本発明の実施形態2に係る記録ヘッドの概略を示す分解斜視図である。
[図2]本発明の実施形態2に係る記録ヘッドの平面図及びA-A'断面図である。

符号の説明

[0053] 10 流路形成基板、12 圧力発生室、20 ノズルプレート、21 ノズル開口、30 保護基板、31 圧電素子保持部、32 リザーバ部、40 コンプライアンス基板、60 下電極膜、70 強誘電体薄膜(圧電体層)、80 上電極膜、90 リード電極、100 リザーバ、300 圧電素子

請求の範囲

- [1] 強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液からなり、前記有機金属化合物の結晶水以外の水を少なくとも含有することを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
- [2] 請求の範囲1において、前記有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の1～10倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
- [3] 請求の範囲2において、前記有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の5～7倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
- [4] 請求の範囲1～3の何れかの強誘電体薄膜形成用組成物により形成されたものであることを特徴とする強誘電体薄膜。
- [5] 請求の範囲4の強誘電体薄膜を有する圧電素子を、液体を噴射させるための圧電アクチュエータとして備えていることを特徴とする液体噴射ヘッド。
- [6] 強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液に前記有機金属化合物の結晶水以外の水を加え、得られた強誘電体薄膜形成用組成物を被対象物上に塗布し、これを乾燥して焼成することにより前記強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
- [7] 請求の範囲6において、前記被対象物上に前記強誘電体薄膜形成用組成物を塗布する塗布工程では、前記強誘電体薄膜形成用組成物が貯留されたタンク内に乾燥不活性ガスを導入することによって前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記タンクに接続されたノズルまで搬送すると共に前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記ノズルから回転する前記被対象物上に滴下することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2005年8月28日(28.08.05)国際事務局受理:
新しい請求の範囲8が加えられた。]

1. 強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液からなり、前記有機金属化合物の結晶水以外の水を少なくとも含有することを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
2. 請求の範囲1において、前記有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の1～10倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
3. 請求の範囲2において、前記有機金属化合物の結晶水以外の水のモル量は、前記コロイド溶液に含まれる金属の総モル量の5～7倍であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。
4. 請求の範囲1～3の何れかの強誘電体薄膜形成用組成物により形成されたものであることを特徴とする強誘電体薄膜。
5. 請求の範囲4の強誘電体薄膜を有する圧電素子を、液体を噴射させるための圧電アクチュエータとして備えていることを特徴とする液体噴射ヘッド。
6. 強誘電体薄膜を構成する金属を含む有機金属化合物を含有するMOD法用のコロイド溶液に前記有機金属化合物の結晶水以外の水を加え、得られた強誘電体薄膜形成用組成物を被対象物上に塗布し、これを乾燥して焼成することにより前記強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
7. 請求の範囲6において、前記被対象物上に前記強誘電体薄膜形成用組成物を塗布する塗布工程では、前記強誘電体薄膜形成用組成物が貯留されたタンク内に乾燥不活性ガスを導入することによって前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記タンクに接続されたノズルまで搬送すると共に前記強誘電体薄膜形成用組成物を前記ノズルから回転する前記被対象物上に滴下することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
8. (追加) 請求の範囲6において、前記コロイド溶液に加水分解抑制剤を添加した後に、前記結晶水以外の水を加えることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

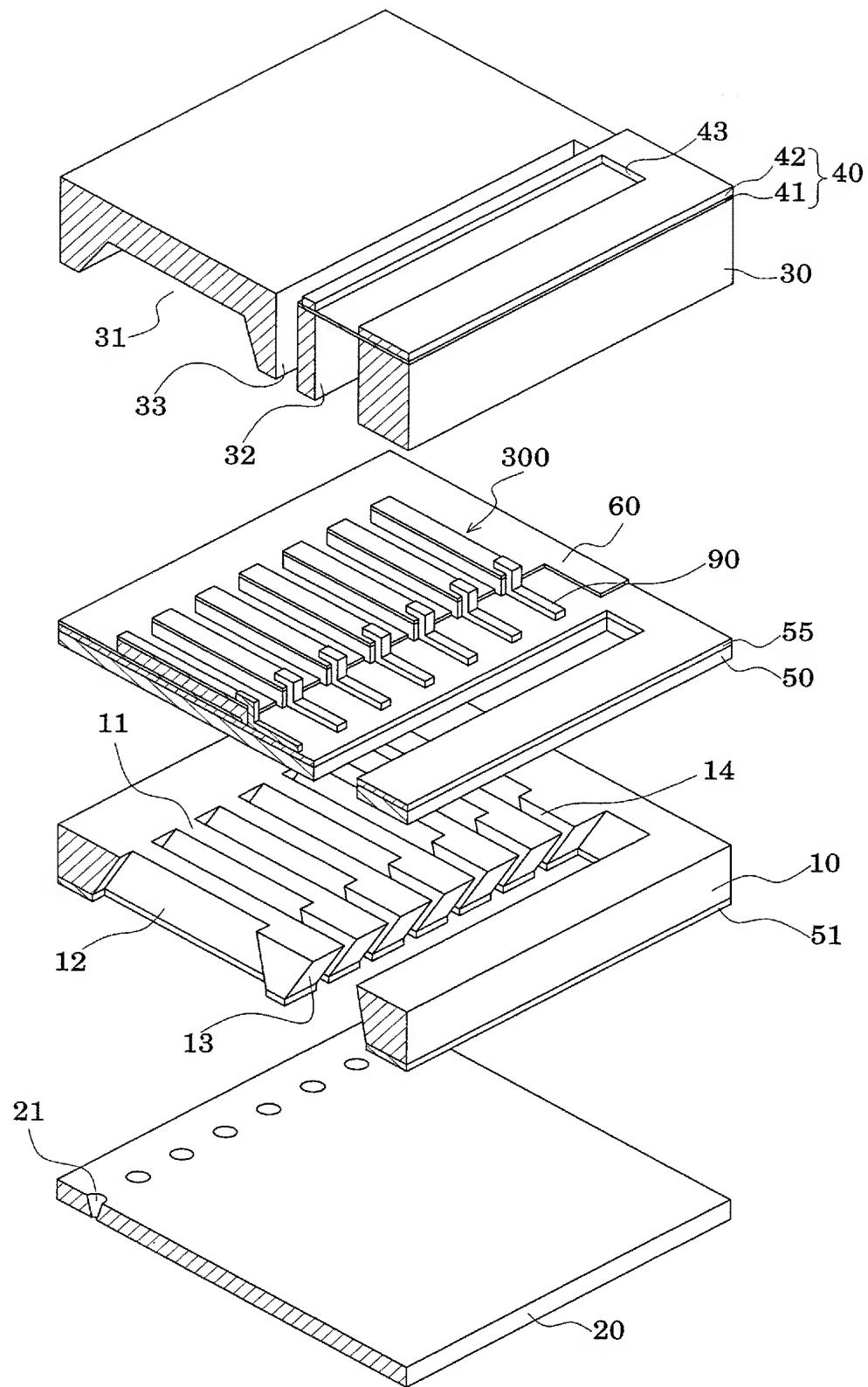
Statement

条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 6 項の従属項として、コロイド溶液に加水分解抑制剤を添加した後に、結晶水以外の水を加えることを特徴とする請求の範囲第 8 項を追加した。この請求の範囲第 8 項を追加する補正は、本願明細書の段落[0038]に基づくものである。

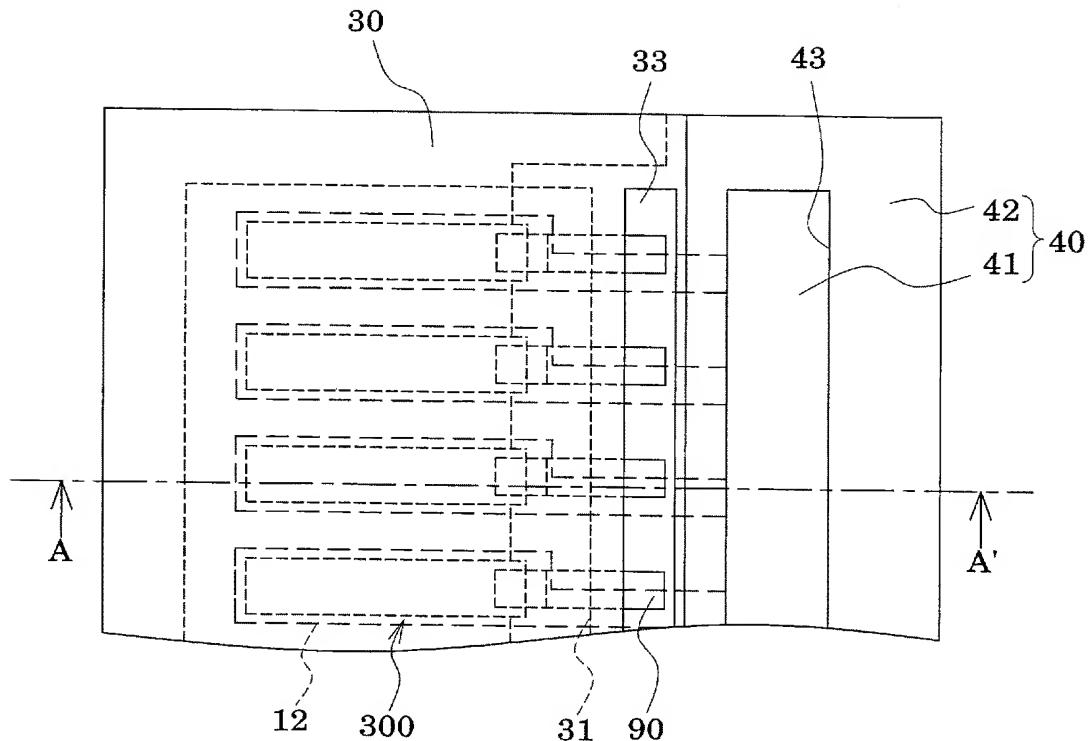
[図1]

1/2

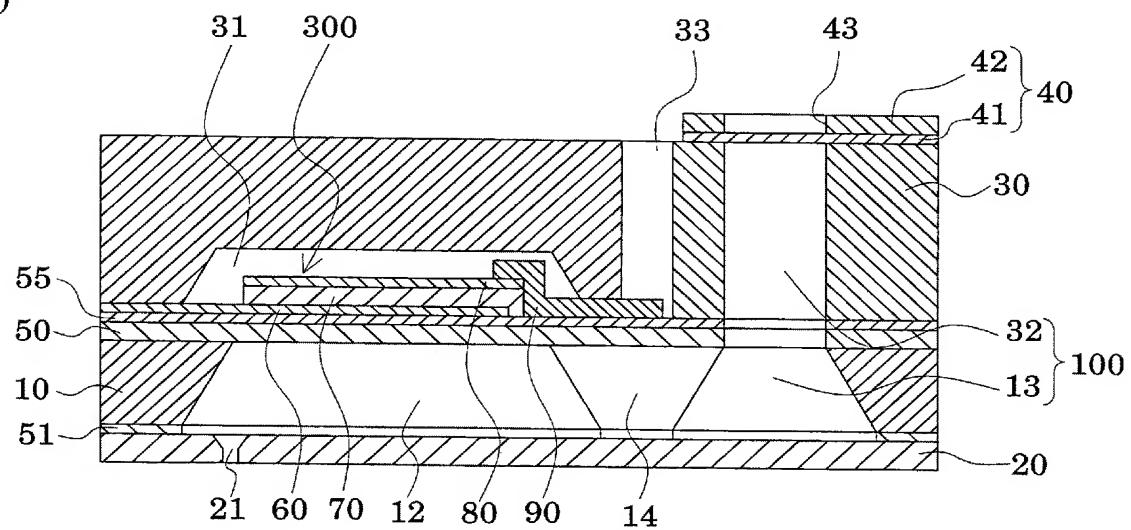


[図2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L41/22, C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L41/22, C01G25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-111850 A (Canon Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Par. Nos. [0051] to [0052] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-246670 A (Sony Corp.), 30 August, 2002 (30.08.02), Par. Nos. [0021] to [0023] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-322286 A (Konica Corp.), 20 November, 2001 (20.11.01), Par. Nos. [0068] to [0072] (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2005 (29.07.05)Date of mailing of the international search report
16 August, 2005 (16.08.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011996

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-316433 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 29 November, 1996 (29.11.96), Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	1-7
A	JP 7-206442 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Par. Nos. [0032] to [0046] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ H01L41/22, C01G25/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ H01L41/22, C01G25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-111850 A (キヤノン株式会社) 2004.04.08, 【0051】-【0052】(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-246670 A (ソニー株式会社) 2002.08.30, 【0021】-【0023】(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-322286 A (コニカ株式会社) 2001.11.20, 【0068】-【0072】(ファミリーなし)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

〔パテントファミリーに関する別紙を参照。〕

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.07.2005

国際調査報告の発送日

16.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-316433 A (沖電気工業株式会社) 1996. 11. 29, 【0013】- 【0015】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-206442 A (東京応化工業株式会社) 1995. 08. 08, 【0032】 -【0046】 (ファミリーなし)	1-7